

9 ANSWER 7 OF 56 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN

AN 1999:331140 CAPLUS

DN 131:25830

TI Optical recording media and optical  
recording reading method using semiconductor laser

IN Miyamoto, Akito; Hosaka, Tomiji; Tosaki, Yoshihiro

PA Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

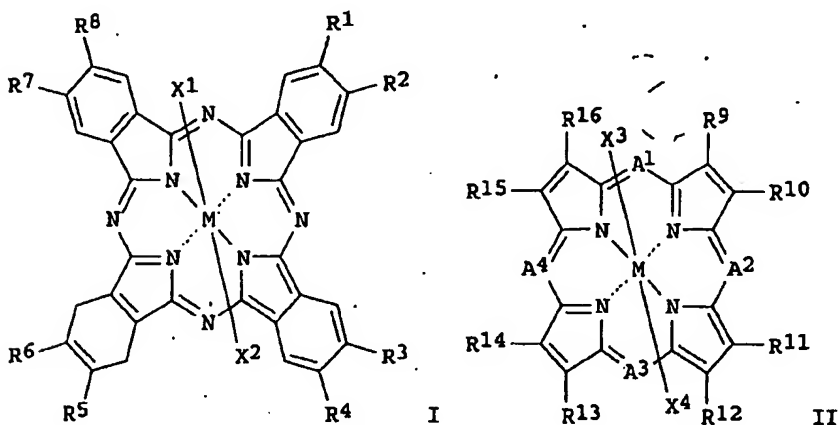
IC ICM B41M005-26

ICS C09B047-10; G11B007-00; G11B007-24

CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other  
Reprographic Processes)

FAN, CNT 1.

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 11138993 ✓	A2	19990525	JP 1997-308392	19971111
PRAI	JP 1997-308392		19971111		
OS	MARPAT 131:25830				
GI					



AB The media have a recording layer contg. a 1st dye material having a sub absorption peak at 600-700 nm and a 2nd dye material having a max. absorption peak at 400-600 nm. The 1st dye may be a phthalocyanine-based dye I (R1-8 = H, org. residue; M = two H, divalent - tetravalent metal atom; X1, 2 = halogen, org. residue). The 2nd dye may be a porphyrin-based dye II (R9-16 = halogen, H, monovalent org. residue; R9 and R10, R11 and R12, R13 and R14, and R15 and R16 may bond to form (an unsatd. hydrocarbon) ring; A1-4 = N, CR17; R17 = H, monovalent org. residue; X3, 4 = halogen, org. residue). The media are useful for rewritable high-d. optical recording media by a semiconductor laser.

ST optical recording material rewritable porphyrin dye; phthalocyanine dye  
optical recording medium; semiconductor laser rewritable  
optical recording material

IT Dyes

(phthalocyanine, porphyrin; rewritable optical recording  
media using semiconductor laser)

IT Optical recording materials

Semiconductor lasers

(rewritable optical recording media using  
semiconductor laser)

IT 12102-20-4, Dibromotin phthalocyanine 12102-35-1, Diiodotin  
phthalocyanine 12118-97-7, Chloromethylsilicon phthalocyanine  
18253-54-8, Dichlorotin phthalocyanine 19333-10-9,  
Dichlorosilicon phthalocyanine 28903-71-1 29130-47-0, Diphenyltin  
phthalocyanine

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 2 of 24

File: JPAB

May 25, 1999

PUB-NO: JP411138993A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11138993 A

TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM AND METHOD FOR OPTICAL RECORDING AND REPRODUCTION

PUBN-DATE: May 25, 1999

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MIYAMOTO, AKITO

HOSAKA, TOMIJI

TOZAKI, YOSHIHIRO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

APPL-NO: JP09308392

APPL-DATE: November 11, 1997

INT-CL (IPC): B41 M 5/26; C09 B 47/10; G11 B 7/00; G11 B 7/24

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To deal with a DVD system by incorporating first and second dye materials respectively having absorption peaks at specific wavelengths in a recording layer to shorten an interval and a length of a track pitch in a predetermined wavelength range, thereby improving a recording density.

SOLUTION: A recording layer contains a first dye material having a sub- absorption peak in 600 to 700 nm and a second dye material having a maximum absorption peak in 400 to 600 nm. As the first material, a phthalocyanine dye represented by a formula I is preferably, and as the second material, a porphyrin dye represented by a formula II is preferable. In the formula I, (R

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許公開番号

特開平11-138993

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(51)IntCl <sup>6</sup>	識別記号	FI
B41M 5/26		B41M 5/26 Y
C09B 47/10		C09B 47/10
G11B 7/00		G11B 7/00 Q
7/24	516	7/24 516

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願平9-308302

(22)出願日 平成9年(1997)11月11日

(71)出願人 00005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 宮本 明人

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

(72)発明者 保坂 富治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 戸崎 善博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】 光記録媒体及び光記録再生方法

(57)【要約】

【課題】 記録再生に用いるレーザー光の波長が600nm～680nmであるいわゆるDVDシステムに対応した高密度光記録媒体及び光記録再生方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、記録層2が600～700nmにサブ吸収ピークを有する第1の色素材料と400～600nmに最大吸収ピークを有する第2の色素材料を含む光記録媒体及びこのような光記録再生方法である。



1

## 【特許請求の範囲】

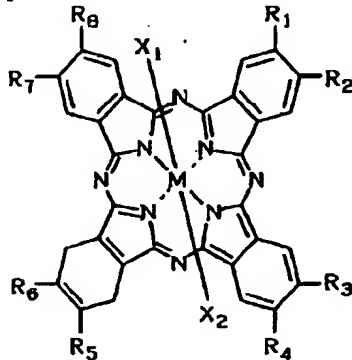
【請求項1】 記録光が照射されることにより反射率変化を生じて情報を記録する記録層を有する光記録媒体であって、前記記録層が600～700nmにサブ吸収ピークを有する第1の色素材料と400～600nmに最大吸収ピークを有する第2の色素材料を含む光記録媒体。

【請求項2】 記録層が、第1の色素材料と第2の色素材料との混合層である請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 第1の色素材料と第2の色素材料との混合比が、第2の色素材料が第1の色素材料よりも多く含まれるように設定される請求項2記載の光記録媒体。

【請求項4】 第1の色素材料は、以下の一般式(化1)で示すフタロシアニン系色素材料である請求項1から3のいずれかに記載の光記録媒体。

## 【化1】

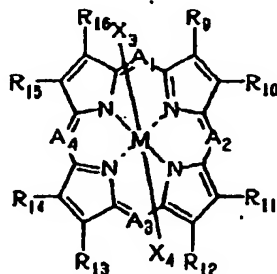


ここで、(化1)においてR1～R8は同一でも異なってもよい水素、または1価の有機残基である置換基、Mは2個の水素原子または2価～4価の金属原子、X1、X2は同一でも異なってもよいハロゲンまたは1価の有機残基である。

【請求項5】 請求項4記載の一般式(化1)において、MがSiまたはSnである請求項4記載の光記録媒体。

【請求項6】 第2の色素材料が、以下の一般式(化2)で示すポルフィリン系色素材料である請求項1から5のいずれかに記載の光記録媒体。

## 【化2】



ここで、(化2)においてR9～R16は同一でも異な

2

ていてもよいハロゲン、水素または1価の有機残基である置換基であって、R9とR10、R11とR12、R13とR14、R15とR16は共同で非置換または置換の飽和炭化水素環を形成、または共同で共役構造により環を形成していてもよいもの、A1～A4は同一でも異なってもよいNまたはCR17でR17は水素または1価の有機残基、Mは2個の水素または金属原子、X3、X4はハロゲンまたは1価の有機残基である。

【請求項7】 記録層の一方に透明基板が隣接して形成され、前記記録層の他方に反射層が隣接して形成された請求項1から6のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項8】 反射層が、金属層である請求項7記載の光記録媒体。

【請求項9】 更に、反射層の外方側に隣接して保護層が形成された請求項7または8記載の光記録媒体。

【請求項10】 記録層が、スピンコート層、真空蒸着層またはスパッタ層である請求項1から請求項9のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項11】 請求項1から10のいずれかに記載の光記録媒体を用意する行程と、波長が600nm～680nmのレーザ光を記録光として情報を記録する記録行程とを有する光記録方法。

【請求項12】 請求項1から10のいずれかに記載の光記録媒体であって波長が600nm～680nmのレーザ光を記録光として情報が記録された光記録媒体を用意する行程と、波長が600nm～680nmのレーザ光を再生光として前記記録された情報を再生する再生行程とを有する光再生方法。

【請求項13】 記録光の波長と再生光の波長とが等しい請求項12記載の光再生方法。

【請求項14】 請求項1から10のいずれかに記載の光記録媒体であって波長が600nm～680nmのレーザ光を記録光として情報を記録する記録行程と、波長が600nm～680nmのレーザ光を再生光として前記記録された情報を再生する再生行程とを有する光記録再生方法。

【請求項15】 記録光の波長と再生光の波長とが等しい請求項14記載の光記録再生方法。

## 【発明の詳細な説明】

40 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光記録媒体及び光記録再生方法に関し、特に、レーザ光により情報を記録再生する追記型光記録媒体及びその記録再生方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 レーザ光により情報を再生する光記録媒体は、CD、CD-ROMと呼ばれ音楽再生用、コンピュータ用と現在、広く普及してきている。

【0003】 これらのディスク構造は、厚さ1.2mmの透明基板の片側に凹凸情報ビット列を設け、その上か

らアルミ、金等の反射膜をスパッタ法あるいは蒸着法により設け、さらに保護膜をコートして作製されている。

【0004】また、これらの光ディスクは780nmの半導体レーザー光を透明基板を通して入射し、ピットの凹凸による反射率の変化から信号を読みとり、情報を再生している。

【0005】しかし、CD、CD-ROMは再生専用メディアであり、書き換えをしない。そこで、記録可能な光ディスクとしてCD-R（一度だけ記録可能）、P D（書き換え可能型）が開発され、実用化されている。CD-R、PDは保護膜の他に先に述べたCD-ROMとの互換性（再生機能）を有する。

【0006】このような光ディスクにはテルル等のカルコゲナイト系化合物、希土類金属化合物、シアニン系、ナフタロシアニン系、フタロシアニン系等の有機化合物を記録層としたものが用いられている。

【0007】ここで、CD-Rは記録層の微小面積にレーザー光を集光させ、それを熱エネルギーに変換し、記録層の性状を変えて情報を記録するが、レーザー光の出力としては、通常は書き込み用と読みとり用は異なり、読みとり用のレーザー光の出力は書き込み用と比較して弱いものが用いられる。

【0008】そして、記録部分と未記録部分とのコントラストは最終的には電気信号として読みとられ、光学的には反射率の変化がコントラストに反映される。

【0009】最近では、さらに高密度の光記録媒体の開発が活発に進んでいる。この高密度光記録媒体の大きな特徴は、レーザー光の波長を600nm～680nmにし、トラックピッチの間隔、長さを短縮化することで記録密度を向上させ、現行CD-ROM（650Mバイト）の5～10倍の3～10Gバイトのデジタルデータを収めるようになり、次世代の光記録媒体として非常に注目を集めており、DVD、DVD-ROMとして実用化されている。

【0010】しかしながら、現在の規格では、この高密度光記録媒体も再生専用であり、書き換えをしないものである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この高密度光記録媒体においても書き換えをもち、すでに普及し始めているDVD再生装置と互換性を有し、高出力、低消費電力に優れた書き込み可能な高密度光記録媒体の要望が高まっている。

【0012】また、追記型高密度光記録媒体において重要なことは、特開平7-98887号公報記載のようにいわゆるEFMビット長記録において、特に短波長の3Tビット長のビット形成の安定性が必ずしも良好ではなく、信号出力、エラーレート等に問題を生じており、特に3Tビットの信号出力の改善が必要とされている。

【0013】また、特開平6-295469号公報記載

の記録媒体では、繰り返し再生による読み出し遅延を防ぐために、再生光波長より短波長の光で情報の記録を行う方式を提案しているが、実際には記録用レーザー光および再生用レーザー光の波長はコスト等を考えると同一のものが望ましい。

【0014】本発明は、上記従来の課題を解決するもので、記録再生に用いるレーザー光の波長が600nm～680nmであって、トラックピッチの間隔、長さを短縮化することで記録密度を向上させたいかゆるDVDシステムに対応した高密度光記録媒体及び光記録再生方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、記録層が600～700nmにサブ吸収ピークを有する第1の色材材料と400～600nmに最大吸収ピークを有する第2の色材材料とを含む光記録媒体及びこのような光記録再生方法である。

【0016】このような構成により、いかゆるDVDシステムに対応した高密度光記録媒体及び光記録再生方法を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】請求項1記載の本発明は、記録光が照射されることにより反射率変化を生じて情報を記録する記録層を有する光記録媒体であって、前記記録層が600～700nmにサブ吸収ピークを有する第1の色材材料と400～600nmに最大吸収ピークを有する第2の色材材料とを含む光記録媒体である。

【0018】かかる色材材料の吸収ピークの組み合わせにより、使用波長に対して反射と吸収のバランスがとれた光学特性を呈し得て、光記録媒体の記録層に適用した場合には、従来に比して短い波長で光の吸収によりビットを形成し情報を正確に記録し得るとともに、かかる波長でビット形成部分以外の未記録部分の反射率が十分高いがためにその記録された情報の再生を正確に行い得る。

【0019】ここで、請求項2記載のように、記録層が、第1の色材材料と第2の色材材料との混合層であることが、記録の再現上好ましいである。

【0020】但し、原理的には、第1の色材材料と第2の色材材料を各々層状とし、積層した構成としてもよく、その積層の順番もいずれが基層であってもよいものである。

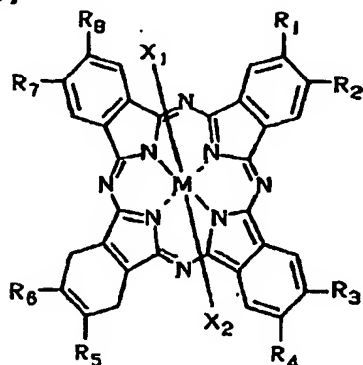
【0021】そして、請求項3記載のように、第1の色材材料と第2の色材材料との混合比が、第2の色材材料が第1の色材材料よりも多く含まれるように設定されることが、大きな3Tビットの信号出力を得るには好ましいである。

【0022】特に、第2の色材材料が第1の色材材料よりも9倍程度多く含まれるとこの作用は顕著に現れる。

【0023】より具体的には、請求項4記載のように、第1の色素材料は、以下の一般式(化3)で示すフタロシアニン系色素材料であることが好ましい。

【0024】

【化3】



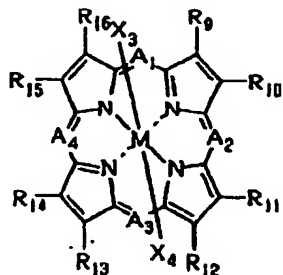
【0025】ここで、(化3)においてR1~R8は同一でも異なってもよい水素、または1価の有機残基である置換基、Mは2個の水素原子または2価~4価の金属原子、X1、X2は同一でも異なってもよいハロゲンまたは1価の有機残基である。

【0026】なお、請求項5記載のように、請求項4記載の一般式(化3)において、MがSiまたはSnであることが、確実な機能発現上好ましいが、同族であるGeであってもかまわない。

【0027】そして、請求項6記載のように、第2の色素材料は、以下の一般式(化4)で示すボルフィリン系色素材料であることが好ましい。

【0028】

【化4】



【0029】ここで、(化4)においてR9~R16は同一でも異なってもよいハロゲン、水素または1価の有機残基である置換基であって、R9とR10、R11とR12、R13とR14、R15とR16は共同で非置換または置換の飽和炭化水素環を形成、または共同で共役構造により環を形成していてもよいもの、A1~A4は同一でも異なってもよいNまたはCR17でR17は水素または1価の有機残基、Mは2個の水素または金属原子、X3、X4はハロゲンまたは1価の有機残基である。

【0030】これらの材料系は、その特性として保存安

定性にも優れる。以上において、請求項7記載のように、記録層の一方に透明基板が隣接して形成され、前記記録層の他方に反射層が隣接して形成された構成が好ましく、請求項8記載のように、反射層が、金属層であってもよい。

【0031】この際、使用される基板材料は、使用光源波長、例えば630から680nm、より望ましくは400から800nmの波長範囲で高い透過率を示すものであれば使用可能であり、透過率は、高い反射出力の維持の目的のため80%以上が望ましく、90%以上あればさらに好ましい。

【0032】また、具体的な基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル樹脂等が使用可能であり、ポリカーボネート樹脂が一般的である。

【0033】また、基板形状としては、使用光源である短波長半導体レーザーの光学系の焦点に対して、適正な厚みと直径で規定される円盤状が好ましく、この基板の片側には案内溝が設けられていることがより望ましく、切削加工や射出成形で形成可能である。

【0034】そして、反射層は、使用光源波長に対して反射率の高い材料を用いることが必要で、使用する材料は金属、例えばアルミニウム、銀、金、鉄、ニッケル、コバルト、錫、亜鉛、銅等が好ましく、これらを単独または合金として使用することが可能であり、スパッタ法等により10から200nm程度、好適には20から200nmの厚さに形成する。

【0035】そして、請求項9記載のように、更に、反射層の外方側に隣接して保護層が形成された構成も採り得る。

【0036】この保護層は、記録層や反射層に対する傷や汚れの保護や保存安定性のために設けられ、無機材料としてはSiO<sub>2</sub>やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等が使用でき、有機材料では、ポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂系、天然ゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジン等の熱硬化性、熱溶融樹脂も用いることができる。または、熱硬化性や光硬化性樹脂を用いてもよい。

【0037】なお、保護層には必要に応じ、発熱剤、安定剤、帯電防止剤などを添加することができ、接着剤によって樹脂基板を貼り合わせたものでもよい。

【0038】また、請求項10記載のように、記録層が、スピンコート層、真空蒸着層またはスパッタ層であることが好ましく、膜形成の均一性からいえば蒸着層が好ましい。

【0039】つまり、この記録層は、基板片面(案内溝が設けられてあればその面)に、ウェットプロセスでは、スピンコート法、ドライプロセスでは、真空蒸着法、ス

バック法等を用いて形成し得る。なお、膜内径は、平均直径が、0.3から0.8 $\mu$ m、径深さは70から200nmの範囲が好ましい。

【0040】スピンコート法では、有顔色素を溶剤に溶解し、透明基板を回転させつつ前記色素溶液を滴下して記録層を形成する。この色素溶液は、0.5〜5重量%の色素濃度で調整されていることが望ましい。

【0041】また、色素溶液を作製する溶剤は、色素を溶解し透明基板に塗布できれば使用可能であり、メチルアルコール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラフルオロアルコール、アセトンメチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ヘキサン、シクロヘキサン、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロフォルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、アセトニトリル、トリエチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルフォルムアミド等が使用可能であり、色素溶解性、作製性、基板への形成、経済性を考慮して決定され得る。

【0042】なお、有顔溶液に色素を溶解して色素溶液を作製する際に光安定剤、酸化防止剤が含まれていてもよく、光安定剤としては、一重項酸素クエンチャーである金属錯体やジモニュウム塩、ヒンダードアミン化合物、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、酸化防止剤としては、一次酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、2次の酸化防止剤として有顔イオウ系2次酸化防止剤、リン系2次酸化防止剤等があげられる。

【0043】もちろん、これらの光安定剤、酸化防止剤を単独、または組合して組合してもよい。この場合、添加量は色素重量100部に対して添加剤を0.1〜200部程度が好ましい。

【0044】また、色素溶液に溶剤として樹脂を添加してもよく、これらの樹脂はニトロセルロース、リン酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、ミリスチン酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロース、酢酸・酪酸セルロース等のセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロース等のセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂類、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマーなどの共重合樹脂類、ポリメチルメタクリ

レート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリルニトリルなどのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリ(4,4-イソプロピリデンジフェニレン-コ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンカーボネート)、ポリ(エチレンジオキシ-3,3'-フェニレンチオカーボネート)、ポリ(4,4-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート-コ-テレフタレート)、ポリ(4,4-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)、ポリ(4,4-sec-ブチリデンジフェニレンカーボネート)、ポリ(4,4-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート-ブロック-オキシエチレン)などのポリアクリレート樹脂類、ポリアミド類、エポキシ樹脂類、フェノール樹脂類、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン等のポリオレフィン類などを用いることができ、これら樹脂類は、色素重量100部に対し1〜1000部の範囲で添加することができる。

【0045】また、スピンコート法によって記録層を形成するには、回転量と回転時間で所望の膜厚に調整する必要がある。塗布条件は、色素溶液粘度、色素濃度等に応じて決定する。記録層は、50〜400nmの範囲に設定されることが望ましいから、回転量1000〜5000rpmでこのような膜厚となるように色素溶液の濃度と粘度を調整する。もちろん、上述した光安定剤、酸化防止剤等を塗布液に含ませてもよい。

【0046】蒸着等の方法で記録層を形成する場合に、10<sup>-2</sup>Pa以下の真空度で蒸着されることが望ましく、蒸着可能な光安定剤、酸化防止剤等を同時に蒸着して記録層を形成することもできる。この場合光安定剤、酸化防止剤等は、上述した化合物から選択され得る。この蒸着は、記録層色素と基板表面を所定位置合して一つの領域で蒸着することも可能であり、もちろん別々の領域で蒸着してもよい。このような、抵抗加熱による真空蒸着法等の蒸着法が適用可能となるのは、上述した色素材料が耐熱性に優れているためで、より均一な記録層形成ができる。

【0047】一方、方法に係る本発明は、請求項11記載のように、請求項1から11のいずれかに記載の光記録媒体を用意する行程と、波長が600nm〜680nmのレーザ光を記録光として情報を書き込む行程とを有する光記録方法であり、いわゆるDVDシステムで情報の記録が可能となる。

【0048】または、請求項12記載のように、請求項1から11のいずれかに記載の光記録媒体であって波長が600nm〜680nmのレーザ光を記録光として情報が記録された光記録媒体を用意する行程と、波長が600nm〜680nmのレーザ光を再生光として前記記録された情報を再生する再生行程とを有する光再生方法であって、いわゆるDVDシステムで情報の再生が可能

となる。

【0049】ここで、請求項13記載のように、記録光の波長と再生光の波長とが等しいことが、システム構成の簡便上好ましい。

【0050】または、請求項14記載のように、請求項1から11のいずれかに記載の光記録媒体であって波長が600nm～680nmのレーザ光を記録光として情報を記録する記録行程と、波長が600nm～680nmのレーザ光を再生光として前記記録された情報を再生する再生行程とを有する光記録再生方法であり、いわゆるDVDシステムで情報の再生が可能となる。

【0051】ここでも、請求項15記載のように、記録光の波長と再生光の波長とが等しいことが、システム構成の簡便上好ましい。

【0052】以下、本発明の各実施の形態を、図面を参照しながらより詳細に説明する。

(実施の形態1) 図1は、本実施の形態の追記型光記録媒体の断面図を示す。

【0053】1は基板、2は基板1上に設けられた記録層、3は記録層2上に設けられた反射層、及び4は反射層3上に設けられた保護層である。

【0054】この基板1は、ポリカーボネート製の円盤状の透明基板を用い、厚さ0.6mm、トラックピッチ0.74μm、溝幅0.3μm、溝深さ76nmの形状に射出成形したものである。この基板上部2に有機記録層を形成し、さらに記録層の上部3に反射膜として銀をスパッター法で作製し、最後にUV硬化樹脂およびポリカーボネート基板で保護層を形成した。

【0055】ここで、反射層3は、銀の反射膜を約60nmの厚さに均一にスパッタしたもので、保護層4は、その後、UV硬化性樹脂で、厚み0.6mmに形成し、厚み約1.2mmの光記録媒体を完成したものである。

【0056】本実施の形態で用いた記録層の材料は、600～700nmにサブピークを有する色素材料としては、東京化成製のジクロロスズファトロシアニン(SnCl<sub>2</sub>-Pc)を用い、400～600nmに最大吸収波長を有する色素材料としてはテトラメトキシフェニルボルフィリンコバルト(TMPP- $\text{Co}$ )を用いた。

【0057】ここで、各材料の蒸着膜の光吸収スペクトルを、日立製作所製分光光度計(U-4000)を用いて測定を行ったところ、各々図2及び図3に示す特性が得られた。

【0058】図2によれば、ジクロロスズファトロシアニン(SnCl<sub>2</sub>-Pc)は約680nmにサブ吸収ピークを有し、図3によれば、テトラメトキシフェニルボル

フィリンコバルト(TMPP- $\text{Co}$ )は約430nmに最大吸収ピークを有する。

【0059】このときの蒸着条件は、各々基板温度は室温、真空度 $4 \times 10^{-4}$  Pa、蒸着速度0.1nm/sであり、膜厚は100nmとした。

【0060】そして、記録層2の製膜は、真空蒸着法を用い、2源で同時蒸着法により形成したもので、このときの蒸着条件は、基板温度は室温、真空度 $4 \times 10^{-4}$  Pa、蒸着速度0.1nm/sであり、膜厚は125nmとした。

【0061】ここで、テトラメトキシフェニルボルフィリンコバルト(TMPP- $\text{Co}$ )とジクロロスズファトロシアニン(SnCl<sub>2</sub>-Pc)の混合比(重量比)は、1:1、4:1及び9:1になるように調整し記録層2を各々作製した。

【0062】以下、このようにして得られる光記録媒体を各10個用意し、その記録や再生の特性について確認した結果について説明する。

【0063】本実施の形態では、記録再生試験は、パルステック社製DDU-1000を用いて行い、波長635nmの半導体レーザー光の照射によるものとした。

【0064】光記録では信号情報を変調された符号に変化して記録ビット長の長さを変化させて記録を行うが、短波長レーザーを用いる光記録では、使用される記録ビット長が最長のものを14T信号、最短の記録ビット長を3T信号と呼び、特に、3T信号は、非常に短いビット長0.4μmに対応する。

【0065】そこで、最長のビット長に対応した14T信号と最短のビット長に対応した3T信号につき、記録再生特性の評価を行ったものである。

【0066】以上のように構成された追記型光記録媒体について、波長635nmの半導体レーザーにより記録速度1.5m/sでビットを形成して記録を行い、その後、同じ波長635nmの半導体レーザーにより再生速度1.5m/s、0.5mWで再生を行った。

【0067】以下の(表1)に14T出力に関する結果を示し、(表2)に3T出力に関する結果を示す。

【0068】ここで、各測定値は、用意した10個の媒体の平均値であり、14T信号、3T信号の出力は市販のDVD-ROMの出力を1としたときの出力、及び14T信号、3T信号のCN比は出力信号とノイズ信号との比である。

【0069】

【表1】



11

12

混合比 TMPP-Co : SnCl <sub>2</sub> -Po	記録パワー (mW)	14T出力 (ROM比)	CN比 (dB)
1:1	10.5	0.15	20.4
4:1	11.0	0.45	51.0
9:1	11.5	0.58	51.4

【0070】

\* \* 【表2】

混合比 TMPP-Co : SnCl <sub>2</sub> -Po	記録パワー (mW)	3T出力 (ROM比)	CN比 (dB)
1:1	11.0	0.05	28.0
4:1	11.5	0.20	40.1
9:1	12.0	0.30	41.7

【0071】その結果、14T信号、3T信号とも、十分に実用に供し得る出力及びCN比の特性を有しており、かつテトラメトキシフェニルホルフィリンコバルト (TMPP-Co) とジクロロスズフタロシアニン (SnCl<sub>2</sub>-Pc) の混合比を、テトラメトキシフェニルホルフィリンコバルト (TMPP-Co) が多くなるように設定していくことにより、再生出力及びCN比とも増加していくことがわかる。これは、特に、テトラメトキシフェニルホルフィリンコバルト (TMPP-Co) とジクロロスズフタロシアニン (SnCl<sub>2</sub>-Pc) の混合比を、9:1程度まで変化させたときに顕著であり、特に3T信号の出力の増大傾向が顕著であることが理解できる。

【0072】そして、以上の再生行程を、1000回行ったが、再生出力及びCN出力ともに劣化は見られなかった。

【0073】さらに、600nm～680nmの範囲内で、入手可能な他のレーザ光源を用いて同様の測定を行ったが、同様の傾向が確認された。

【0074】以上より、本実施の形態の記録媒体は、波長範囲が600nm～680nmの波長範囲のレーザ光源を用いてヒートモード方式によりビットを形成し情報を記録しかつ再生を行なう場合において、安定でかつ高感度な記録再生特性を有する追記型高密度光記録媒体及び光記録再生方法を実現することができたことがわかる。

【0075】(実施の形態2～6) 本実施の各形態で

※は、実施の形態1において、600～700nmにサブ吸収ピークを有する色素材料として、ジクロロシリコフタロシアニン (SiCl<sub>2</sub>-Pc)、臭化スズフタロシアニン (SnBr<sub>2</sub>-Pc)、ヨウ化スズフタロシアニン (SnI<sub>2</sub>-Pc)、ジフェニルスズフタロシアニン (SnPh<sub>2</sub>-Pc)、メチルクロロシリコフタロシアニン (MeSiCl-Pc) を各々用いたこと以外は同様に記録媒体を作製し、同様に記録再生特性を評価した。

【0076】これらのフタロシアニン蒸着膜の吸収スペクトルを、分光光度計 (日立製作所製: U-4000) を用いて測定したところ、600～700nmにサブピークを観察した。

【0077】そして、テトラメトキシフェニルホルフィリンコバルト (TMPP-Co) との混合比を実施の形態1と同様に変化させて同様に記録再生特性の評価を行ったところ、再生出力及びCN比について同様の結果を得た。

【0078】さらに、600nm～680nmの範囲内で、入手可能な他のレーザ光源を用いて同様の測定を行ったが、同様の傾向が確認された。

【0079】以上より、本実施の各形態の記録媒体も、波長範囲が600nm～680nmの波長範囲のレーザ光源を用いてヒートモード方式によりビットを形成し情報を記録しかつ再生を行なう場合において、安定でかつ高感度な記録再生特性を有する追記型高密度光記録媒体及び光記録再生方法を実現することができたことがわ

※50

かる。

【0080】(実施の形態7~10)本実施の各形態では、実施の形態1において、400~600nmに最大吸収ピークを有する色素材料として、テトラメトキシフェニルポルフィリンコバルト(TMPP-Co)の代わりに、中心金属MをMg、Ni、Cu及びPdとしたテトラメトキシフェニルポルフィリン化合物各々記録層2に用いたこと以外、実施の形態1と同様に光記録媒体を作製し、同様に記録再生特性を評価した。

【0081】これらのテトラメトキシフェニルポルフィリン蒸着膜の吸収スペクトルを、分光光度計(日立製作所製:U-4000)を用いて測定したところ、400~600nmに最大の光吸収ピークを観察した。

【0082】そして、ジクロロスズフタロシアニン( $\text{SnCl}_2\text{-Pc}$ )との混合比を実施の形態1と同様に変化させて同様に記録再生特性の評価を行ったところ、再生出力及びCN比について同様の結果を得た。

【0083】さらに、600nm~680nmの範囲内で、入手可能な他のレーザー光源を用いて同様の測定を行ったが、同様の傾向が確認された。

【0084】以上より、本実施の各形態の記録媒体も、波長範囲が600nm~680nmの波長範囲のレーザー光源を用いてヒートモード方式によりビットを形成し情報を記録しかつ再生を行なう場合において、安定でかつ高感度な記録再生特性を有する追記型高密度光記録媒体及び光記録再生方法を実現することができたことがわかる。

【0085】そして、前述した実施の形態7~10において、600~700nmにサブ吸収ピークを有する色

素材料として、ジクロロシリコンフタロシアニン( $\text{SiCl}_2\text{-Pc}$ )、臭化スズフタロシアニン( $\text{SnBr}_2\text{-Pc}$ )、ヨウ化スズフタロシアニン( $\text{SnI}_2\text{-Pc}$ )、ジフェニルスズフタロシアニン( $\text{SnPh}_2\text{-Pc}$ )、メチルクロロシリコンフタロシアニン( $\text{MeSiCl-Pc}$ )を各々適用してみたところ、再生出力及びCN比について同様の結果を得た。

【0086】そして、更に、前述の一般式(化3)及び(化4)において規定される種々の置換基の条件を組み合わせて確認したところ、同様の傾向が得られた。

【0087】

【発明の効果】以上のように、本発明の構成によれば、すでに普及し始めているDVDシステムに用いられる600~680nmの波長域で、半導体レーザーによる記録再生が可能な追記型高密度光記録媒体を提供し、かかる波長範囲で確実かつ安定的に記録再生を行い得る。

【0088】特に、最短の3Tビットにおける信号出力の大幅な改善が実現され得るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1の光記録媒体の構造図

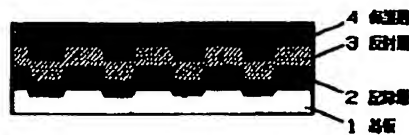
【図2】同ジクロロスズフタロシアニンの吸収スペクトル図

【図3】同テトラフェニルポルフィリンコバルトの吸収スペクトル図

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 反射層
- 3 有機記録層
- 4 保護層

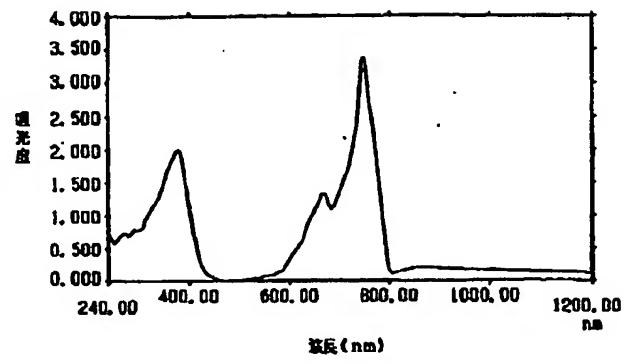
【図1】



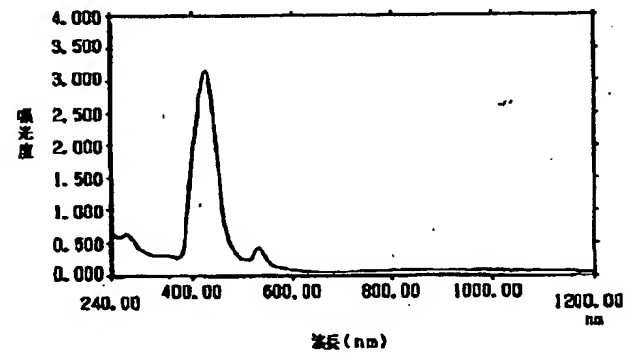
(9)

特開平11-138993

【図2】



【図3】



◊ NOTICES ◊

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Especially this invention relates to the added type optical recording medium of a postscript which carries out record reproduction of the information by the laser beam, and its record reproduction method about an optical recording medium and the optical recording reproduction method.

[0002]

[Description of the Prior Art] The optical recording medium which reproduces information by the laser beam is called CD and CD-ROM, and is spreading widely with the object for music reproduction, and the object for computers now.

[0003] Such disk structures prepare a concavo-convex information pit train in one side of a transparent substrate with a thickness of 1.2mm, prepare reflective films, such as aluminum and gold, by the sputter or the vacuum deposition from on the, carry out the coat of the protective coat further, and are produced.

[0004] Moreover, these optical disks carry out incidence of the 780nm semiconductor laser light through a transparent substrate, read a signal in change of the reflection factor by the irregularity of a pit, and are reproducing information.

[0005] However, CD and CD-ROM are the media only for reproduction, and do not have an edit function. Then, CD-R (only once is recordable) and PD (rewritable type) are developed and put in practical use as a recordable optical disk. CD-R and PD have compatibility (regenerative function) with CD-ROM previously described besides the edit function.

[0006] What used organic compounds, such as cull scorch night system compounds, such as a tellurium, a rare-earth-metal compound, a cyanine system, a naphthalocyanine system, and a phthalocyanine system, as the record layer is used for such an optical disk.

[0007] Here, although CD-R makes the minute area of record film condense a laser beam, it is changed into heat ERUGI, the character of record film is changed and information is recorded, as an output of a laser beam, it usually reads with the object for writing, business differs, and, as for the output of the laser beam for readouts, a weak thing is used as compared with the object for writing.

[0008] And finally the contrast of a record portion and a non-recorded portion is read as an electrical signal, and change of a reflection factor is optically reflected in contrast.

[0009] Recently, development of a still higher-density optical recording medium is progressing actively. The big feature of this high-density optical recording medium sets wavelength of a laser beam to 600nm - 680nm, raises recording density by shortening the interval of a track pitch, and length, can treat now 3-10 G bytes of 5 to 10 times as many digital data as the present CD-ROM (650 M bytes), attracts attention very much as an optical recording medium of the next generation, and is put in practical use as DVD and a DVD-ROM.

[0010] However, by the present specification, this high-density optical recording medium is also only for reproduction, and does not have an edit function.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, also in this high-density optical recording medium, it has an edit function, and has the DVD regenerative apparatus and compatibility which are already beginning to spread, and the requests of the high-density optical recording medium which can be written in excellent in high power and preservation stability are mounting.

[0012] Moreover, in the added type [ of a postscript ] high-density optical recording medium, an important thing does not necessarily have [ in / the so-called EFM pit length record / like a JP,7-98887,A publication ] the especially good stability of pit formation of the shortest 3T pit length, the problem is produced to the signal output, the error rate, etc., and the improvement of the signal output of 3T pit is needed especially.

[0013] Moreover, although the method which records information with the light of short wavelength from reproduction light wave length is proposed in the record medium given in JP,6-295469,A in order to prevent the read-out destruction by repeat reproduction, the wavelength of the laser beam for record and the laser beam for reproduction has the same thing desirable considering cost etc., ] in fact.

[0014] this invention solves the above-mentioned conventional technical problem, and the wavelength of the laser beam used for record reproduction is 600nm - 680nm, and it aims at offering the high-density optical recording medium and the optical recording reproduction method corresponding to the so-called DVD system which raised recording density by shortening the interval of a track pitch, and length.

[0015]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention is the optical recording medium and such an optical recording reproduction method a record layer contains the 1st coloring matter material which has a sub absorption peak in 600-700nm, and the 2nd coloring matter material which has the maximum absorption peak in 400-600nm.  
[0016] By such composition, the high-density optical recording medium and the optical recording reproduction method corresponding to the so-called DVD system are offered.

[0017]

[Embodiments of the Invention] By irradiating record light, this invention according to claim 1 is an optical recording medium which has the record layer which produces reflection factor change and records information, and is an optical recording medium by which the aforementioned record layer contains the 1st coloring matter material which has a sub absorption peak in 600-700nm, and the 2nd coloring matter material which has the maximum absorption peak in 400-600nm.

[0018] When the optical property which was able to balance reflection and absorption corresponding to operating wavelength can be presented and it applies to the record layer of an optical recording medium with the combination of the absorption peak of this coloring matter material While forming a pit by the absorption of light in the short wavelength range as compared with the former and being able to record information certainly, although the reflection factor of non-recorded portions other than a pit formation portion is high enough, reproduction of the recorded information can be ensured to a sake in this wavelength range.

[0019] Here, a thing [ that a record layer is a mixolimnion of the 1st coloring matter material and the 2nd coloring matter material ] according to claim 2 is [ like ] suitable on the manifestation of a function.

[0020] However, theoretically, 1st coloring matter material and 2nd coloring matter material may be respectively made stratified, it may be good also as composition which carried out the laminating, and any also of the turn of the laminating may be substrate sides.

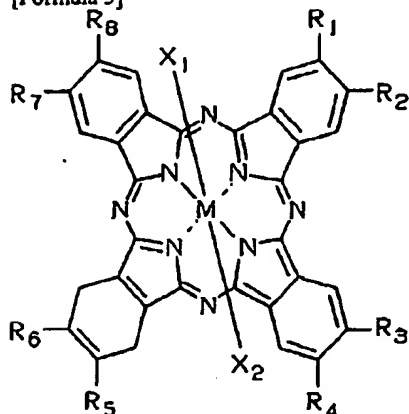
[0021] And a thing [ that the mixing ratio of the 1st coloring matter material and the 2nd coloring matter material is set up like so that more 2nd coloring matter material than the 1st coloring matter material may be contained ] according to claim 3 is suitable to obtain the signal output of 3T big pit.

[0022] If many [ about 9 times ] 2nd coloring matter material is especially contained rather than the 1st coloring matter material, this operation will be discovered notably.

[0023] More specifically, it is desirable that it is a phthalocyanine system coloring matter material according to claim 4 in which the 1st coloring matter material is shown by the following general formulas (\*\* 3) like.

[0024]

[Formula 3]



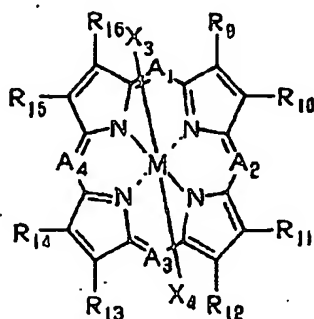
[0025] The hydrogen which may differ here even if R1-R8 are the same in (\*\* 3) or the substituent which is a univalent organic residue, and M are the halogens or the univalent organic residues which may be different even if two hydrogen atoms or a divalent - tetravalent metal atom, and X1 and X2 are the same.

[0026] In addition, although a thing [ that M is Si or Sn ] according to claim 5 is [ like ] desirable on a positive functional manifestation in a general formula (\*\* 3) according to claim 4, you may be germanium which is a homology.

[0027] And it is desirable that it is a porphyrin system coloring matter material according to claim 6 in which the 2nd coloring matter material is shown by the following general formulas (\*\* 4) like.

[0028]

[Formula 4]



[0029] The halogen which may differ here even if R9-R16 are the same in ( $\infty$  4), Are the substituent which is hydrogen or a univalent organic residue, and R9, R10 and R11, R12 and R13, and R14, R15 and R16 form the saturated-hydrocarbon ring of unsubstituted or substitution together. Or two hydrogen or a metal atom, and X3 and X4 is [ N or CRR17 of hydrogen or a univalent organic residue, and M which may be different even if what may form the ring according to conjugate structure together, and A1-A4 are the same ] a halogen or a univalent organic residue in 17.

[0030] These material systems are excellent also in preservation stability as the attribute. The composition according to claim 7 in which the transparent substrate was adjoined and formed in one side of a record layer, and the reflecting layer was adjoined and formed in another side of the aforementioned record layer like may be above desirable, and a reflecting layer may be a metal layer like claim 8 publication.

[0031] Under the present circumstances, because of the purpose of maintenance of a high reflective output, if use light source wavelength, for example, 630 to 680nm, and permeability more desirable and high in [ wavelength ] 400 to 800nm are shown, it is usable, and 80% or more of the substrate material used is desirable, and if there is 90% or more of permeability, it is still more desirable [ material ].

[0032] Moreover, as a concrete substrate material, glass, polycarbonate resin, acrylic resin, polyamide resin, a polystyrene system resin, polyester resin, etc. are usable, and polycarbonate resin is common.

[0033] Moreover, as a substrate configuration, to the focus of the optical system of the short wavelength semiconductor laser which is the use light source, the shape of a disk specified for proper thickness and a proper diameter is desirable, it is more desirable to prepare the guide rail in one side of this substrate, and it can form with cutting or injection molding.

[0034] And a reflecting layer needs to use material with a high reflection factor to use light source wavelength, and the material to be used has a metal, for example, aluminum, silver, gold, iron, nickel, cobalt, tin, zinc, desirable copper, etc., can use independent or ] these as an alloy, and is suitably formed in the thickness of 20 to 200nm about 200nm from 10 by the spatter etc.

[0035] And the composition according to claim 9 in which the way side was adjoined outside the reflecting layer and the protective layer was further formed like can also be taken.

[0036] This protective layer can be prepared because of the blemish and the protection of dirt to a record layer or a reflecting layer, or preservation stability, and can use SiO and SiO<sub>2</sub> grade as inorganic material, and thermosetting [ , such as poly methyl acrylate, a polycarbonate, an epoxy resin, polystyrene, polyester resin, vinyl resin, a cellulose, an aliphatic system hydrocarbon resin, an aromatic system hydrocarbon-resin system, natural rubber, a wax, an alkyd resin, drying oil, and rosin, ] and a thermofusion resin can also be used for it by the organic material. Or you may use thermosetting and a photoresist.

[0037] In addition, what can add a flame retarder, a stabilizer, an antistatic agent, etc. if needed to a protective layer, and stuck the resin substrate with adhesives may be used.

[0038] Moreover, a thing [ that a record layer is a spin coat layer, a vacuum deposition layer, or a spatter layer ] according to claim 10 is [ like ] desirable, and if it says from the homogeneity of film formation, a vacuum evaporations layer is desirable.

[0039] That is, the spin coat method is used for this record layer by the wet process, it uses a vacuum deposition method, a spatter, etc. for a substrate one side side (it is the field if the guide rail is prepared) by the dry process, and it can form in it. The range of a guide rail of 70 to 200nm is [ an average flute width / 0.3 to 0.8 micrometers, and a channel depth ] in addition, desirable.

[0040] By the spin coat method, dissolving an organic coloring matter in a solvent and rotating a transparent substrate, the aforementioned coloring matter solution is dropped and a record layer is formed. As for this coloring matter solution, it is desirable to be adjusted to 0.5 - 5% of the weight of coloring matter concentration.

[0041] Moreover, the solvent which produces a coloring matter solution dissolves coloring matter, and if it is harmless to a transparent substrate, it is usable. Methyl alcohol, ethanol, propanol, a butanol, tetrafluoro alcohol, An acetone methyl ethyl ketone, diethylether, the dipropyl ether, Dibutyl ether, a tetrahydrofuran, a dioxane, methyl acetate, Ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, benzene, toluene, a xylene, Naphthalene, a hexane, a cyclohexane, a methyl chloride, a dichloromethane, Chloroform, a carbon tetrachloride, a dichloroethane, trichloroethane, A 2-methoxyethanol, a 2-ethoxyethanol, 2-isopropoxy ethanol, an acetonitrile, a triethylamine, a dipropyl amine, a dimethyl formamide, etc. are usable, and may be determined in consideration of the influence on coloring matter solubility, workability, and a substrate, and economical efficiency.

[0042] In addition, in case coloring matter is dissolved in an organic solvent and a coloring matter solution is produced, the light stabilizer and the antioxidant may be contained, and as a light stabilizer, a secondary organic sulfur system antioxidant, the

secondary Lynn system antioxidant, etc. are raised as a phenol system antioxidant, an amine system antioxidant, and secondary antioxidant as a primary antioxidant as a benzotriazol compound, a benzophenone compound, and an antioxidant as the metal complex which is a singlet-oxygen quencher, a G MONYUUMU salt, a hindered amine compound, and an ultraviolet ray absorbent.

[0043] of course, these light stabilizers and an antioxidant -- independence -- or you may compound and blend In this case, about 0.1-200 sections of an addition are desirable in an additive to the coloring matter weight 100 section.

[0044] You may add a resin as a binder in a coloring matter solution. these resins Moreover, a nitrocellulose, A phosphoric-acid cellulose, a sulfuric-acid cellulose, cellulose acetate, a cellulose propionate, A butanoic acid cellulose, a myristic-acid cellulose, a palmitic-acid cellulose, Cellulose esters, such as an acetic acid and a cellulose propionate, and a cellulose acetate butyrate Cellulose ethers, such as a methyl cellulose, an ethyl cellulose, a propyl cellulose, and a butyl cellulose Polystyrene, a polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, a polyvinyl butyral, Vinyl resin, such as a polyvinyl acetal, polyvinyl alcohol, and a polyvinyl pyrrolidone A styrene-butadiene copolymer, a styrene-acrylonitrile copolymer, Copolymerization resins, such as a styrene-butadiene-acrylonitrile copolymer and a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer A polymethylmethacrylate, poly methyl acrylate, a polyacrylic acid, Acrylic resin, such as a polymethacrylic acid, a polyacrylamide, and the poly acrylic nitril Polyester, such as a polyethylene terephthalate, poly (4 and 4-isopropylidene diphenylene-KO -1, 4-cyclo hexylene dimethylene carbonate), Poly (ethylene dioxy -3, 3-phenylene thio carbonate), Poly (4 and 4-isopropylidene diphenylene carbonate-KO-terephthalate), Poly (4 and 4-isopropylidene diphenylene carbonate), poly (4 and 4-sec-butylidene diphenylene carbonate), Polyacrylate resins, such as poly (4 and 4-isopropylidene diphenylene carbonate-block-oxethylene) Polyolefines, such as polyamides, epoxy resins, phenol resin, polyethylene, polypropylene, and a chlorinated polyethylene, can be used, and these resins can be added in the range of the one to 1000 section to the coloring matter weight 100 section.

[0045] Moreover, in order to form a record layer by the spin coat method, it is necessary to adjust to desired thickness by the rotational frequency and turnover time, and application conditions take into consideration and determine coloring matter solution viscosity, coloring matter concentration, etc. Since it is desirable to be set as the range of 50-400nm, a record layer adjusts the concentration and viscosity of a coloring matter solution so that a rotational frequency 1000 - 5000rpm may make such thickness. Of course, you may include a light stabilizer, an antioxidant, etc. which were mentioned above in application liquid.

[0046] When forming a record layer by methods, such as vacuum evaporation, it is desirable, and that vacuum evaporation is carried out with the degree of vacuum of 10 - 2 or less Pa can carry out the vacuum evaporation of the light stabilizer in which vacuum evaporation is possible, the antioxidant, etc. simultaneously, and it can also form a record layer. In this case, a light stabilizer, an antioxidant, etc. may be chosen from the compound mentioned above. This vacuum evaporation is possible also for carrying out specified quantity mixture of record layer coloring matter and the additive, and carrying out vacuum evaporation in one heat source, and may carry out vacuum evaporation in a natural separate heat source. Vacuum depositions, such as such a vacuum deposition method by resistance heating, become applicable because the coloring matter material mentioned above is excellent in thermal resistance, and it can perform more uniform thin film formation.

[0047] On the other hand, like, this invention concerning a method is the optical recording method of having a distance according to claim 11 which prepares the optical recording medium of a publication for either of the claims 1-11, and the record distance on which wavelength records information by making into record light the laser beam which is 600nm - 680nm, and becomes recordable [ information ] by the so-called DVD system.

[0048] Or the distance which prepares the optical recording medium by which information was recorded on either of the claims 1-11 like by making into record light the laser beam according to claim 12 whose wavelength it is the optical recording medium of a publication and is 600nm - 680nm, Wavelength is the photo-regenerating method of having the reproduction distance which reproduces the information by which record was carried out [ aforementioned ] by making into reproduction light the laser beam which is 600nm - 680nm, and becomes reproducible [ information ] by the so-called DVD system.

[0049] Here, a thing according to claim 13 with equal wavelength of record light and wavelength of reproduction light is [ like ] desirable on [ of a system configuration ] simple.

[0050] Or the record distance which records information on either of the claims 1-11 like by making into record light the laser beam according to claim 14 whose wavelength it is the optical recording medium of a publication and is 600nm - 680nm, Wavelength is the optical recording reproduction method of having the reproduction distance which reproduces the information by which record was carried out [ aforementioned ] by making into reproduction light the laser beam which is 600nm - 680nm, and becomes reproducible [ information ] by the so-called DVD system.

[0051] Here, a thing according to claim 15 with equal wavelength of record light and wavelength of reproduction light is [ like ] desirable on [ of a system configuration ] simple.

[0052] Hereafter, the form of each operation of this invention is explained more to a detail, referring to a drawing.

(Form 1 of operation) Drawing 1 shows the cross section of the added type optical recording medium of the form of this operation of a postscript.

[0053] The record layer in which 1 was prepared in the substrate and 2 was prepared on the substrate 1, the reflecting layer by which 3 was prepared on the record layer 2, and 4 are the protective layers prepared on the reflecting layer 3.

[0054] This substrate 1 is injection molded using the transparent substrate of the shape of a disk made from a polycarbonate in 0.6mm [ in thickness ], and track pitch 0.74micrometer, the flute width of 0.3 micrometers, and the configuration of 76nm of channel depths. The organic record layer was formed in this substrate upper part 2, silver was further produced by the sputtering technique as a reflective film in the upper part 3 of a record layer, and, finally the protective layer was formed by UV hardening resin and the polycarbonate substrate.

[0055] Here, a reflecting layer 3 is what carried out the spatter of the silver reflective film to the thickness of about 60nm uniformly, and after that, a protective layer 4 is UV hardenability resin, forms it in the thickness of 0.6mm, and it completes an optical recording medium with a thickness of about 1.2mm. 600 μ

[0056] As a coloring matter material which has the maximum absorption wavelength in 400-600nm, tetramethoxy phenyl porphyrin cobalt (TMPP-Co) was used for the material of the record layer used with the form of this operation, using the dichlorotin phthalocyanine (SnCl<sub>2</sub>-Pc) by Tokyo Chemicals as a coloring matter material which has a sub peak in 600-700nm.

[0057] Here, the property which shows respectively the optical-absorption spectrum of the vacuum evaporation film of each material in drawing 2 and drawing 3 when it measures using the Hitachi spectrophotometer (U-4000) was acquired.

[0058] According to drawing 2, a dichlorotin phthalocyanine (SnCl<sub>2</sub>-Pc) has a sub absorption peak in about 680nm, and according to drawing 3, tetramethoxy phenyl porphyrin cobalt (TMPP-Co) has the maximum absorption peak in about 430nm.

[0059] The substrate temperature of the vacuum evaporation conditions at this time is room temperature and degree of vacuum  $4 \times 10^{-4}$  Pa and evaporation-rate 0.1 nm/s respectively, and thickness could be 100nm.

[0060] And film production of the record layer 2 was what was formed by the simultaneous vacuum deposition in two sources using the vacuum deposition method, the substrate temperature of the vacuum evaporation conditions at this time is room temperature and degree of vacuum  $4 \times 10^{-4}$  Pa and a 0.1nm [s] evaporation rate, and thickness could be 125nm.

[0061] Here, the mixing ratio (weight ratio) of tetramethoxy phenyl porphyrin cobalt (TMPP-Co) and a dichlorotin phthalocyanine (SnCl<sub>2</sub>-Pc) was adjusted so that it might be set to 1:1, 4:1, and 9:1, and it produced the record layer 2 respectively.

[0062] It prepares each hereafter ten optical recording media obtained by doing in this way, and the result checked about the property of the record and reproduction is explained.

[0063] the form of this operation -- a record reproduction examination -- pulse tech company make -- it shall carry out using DDU-1000 and shall be based on irradiation of semiconductor laser light with a wavelength of 635nm

[0064] Although recorded in optical recording by changing to the sign which had signaling information modulated, and changing the length of record pit length, in the optical recording using a short wavelength laser, the thing of the longest [ length / record pit / which is used ] is called 3T signal, and especially 3T signal corresponds 14T signal and the shortest record pit length to 0.4 micrometers of very short pit length in it.

[0065] Then, evaluation of the record reproducing characteristics per 3T corresponding to 14T signal corresponding to the longest pit length and the shortest pit length signal is performed.

[0066] About the added type optical recording medium of a postscript constituted as mentioned above, it recorded by having formed the pit by recording-rate 1.5 m/s by semiconductor laser with a wavelength of 635nm, and reproduced by reproduction-speed 1.5 m/s and 0.5mW by semiconductor laser with a same wavelength of 635nm after that.

[0067] The result related with 14T output is shown in the following (Table 1), and the result related with 3T output is shown in (Table 2).

[0068] Each measured value is the average of ten prepared media here, and the CN ratio of an output when the output of 14T signal and 3T signal sets the output of commercial DVD-ROM to 1 and 14T signal, and 3T signal is a ratio of an output signal and a noise signal.

[0069]

[Table 1]

混合比 TMPP-Co : SnCl <sub>2</sub> -Pc	記録パワー (mW)	14T出力 (ROM比)	CN比 (dB)
1 : 1	10.5	0.15	20.4
4 : 1	11.0	0.45	51.0
9 : 1	11.5	0.58	51.4

[0070]

[Table 2]



混合比 TMPP-Co : SnCl <sub>2</sub> -Pc	記録パワー (mW)	3T出力 (ROM比)	CN比 (dB)
1 : 1	11.0	0.05	28.0
4 : 1	11.5	0.20	40.1
9 : 1	12.0	0.30	41.7

[0071] Consequently, it turns out that 14T signal and 3T signal have the property of the output with which practical use can fully be presented, and a CN ratio, and a reproduction output and a CN ratio increase the mixing ratio of tetramethoxy phenyl porphyrin cobalt (TMPP-Co) and a dichlorotin phthalocyanine (SnCl<sub>2</sub>-Pc) by setting up so that tetramethoxy phenyl porphyrin cobalt (TMPP-Co) may increase in number. Especially this can understand that it is remarkable when changing the mixing ratio of tetramethoxy phenyl porphyrin cobalt (TMPP-Co) and a dichlorotin phthalocyanine (SnCl<sub>2</sub>-Pc) to about 9:1, and the increase inclination of the output of 3T signal is especially remarkable.

[0072] And although the above reproduction distance was performed 1000 times, as for degradation, a reproduction output and CN output were not seen.

[0073] Furthermore, the same inclination was checked although same measurement was performed within the limits of 600nm - 680nm using other available laser light sources.

[0074] As mentioned above, when the record medium of the form of this operation forms a pit with a heat mode method using the laser light source of the wavelength range whose wavelength range is 600nm - 680nm, and information is recorded and it reproduces, it turns out that the added type [ of a postscript ] high-density optical recording medium and the optical recording reproduction method of having record reproducing characteristics [ high sensitivity stably and ] were realizable.

[0075] With each form of this operation, it sets in the form 1 of operation (Forms 2-6 of operation) As a coloring matter material which has a sub absorption peak in 600-700nm, a dichloro silicon phthalocyanine (SiCl<sub>2</sub>-Pc), bromination -- a tin phthalocyanine (SnBr<sub>2</sub>-Pc) and an iodation tin phthalocyanine (SnI<sub>2</sub>-Pc) -- Except having used respectively the diphenyl tin phthalocyanine (SnPh<sub>2</sub>-Pc) and the methyl chloro silicon phthalocyanine (MeSiCl-Pc), the record medium was produced similarly and record reproducing characteristics were evaluated similarly.

[0076] When the absorption spectrum of these phthalocyanine vacuum evaporation films was measured using the spectrophotometer (Hitachi make : U-4000), the sub peak was observed to 600-700nm.

[0077] And when it was made to change like the form 1 of operation of a mixing ratio with tetramethoxy phenyl porphyrin cobalt (TMPP-Co) and record reproducing characteristics were evaluated similarly, the result same about a reproduction output and a CN ratio was obtained.

[0078] Furthermore, the same inclination was checked although same measurement was performed within the limits of 600nm - 680nm using other available laser light sources.

[0079] As mentioned above, when the record medium of each form of this operation also forms a pit with a heat mode method using the laser light source of the wavelength range whose wavelength range is 600nm - 680nm, and information is recorded and it reproduces, it turns out that the added type [ of a postscript ] high-density optical recording medium and the optical recording reproduction method of having record reproducing characteristics [ high sensitivity stably and ] were realizable.

[0080] (Forms 7-10 of operation) With each form of this operation In the form 1 of operation, as a coloring matter material which has the maximum absorption peak in 400-600nm To a change of tetramethoxy phenyl porphyrin cobalt (TMPP-Co) except having used the central metal M for the tetramethoxy phenyl porphyrin compound record layer 2 of each set to Mg, nickel, Cu, and Pd, the optical recording medium was produced like the form 1 of operation, and record reproducing characteristics were evaluated similarly

[0081] When the absorption spectrum of these tetramethoxy phenyl porphyrin vacuum evaporation films was measured using the spectrophotometer (Hitachi make : U-4000), the greatest optical-absorption peak was observed to 400-600nm.

[0082] And when it was made to change like the form 1 of operation of a mixing ratio with a dichlorotin phthalocyanine (SnCl<sub>2</sub>-Pc) and record reproducing characteristics were evaluated similarly, the result same about a reproduction output and a CN ratio was obtained.

[0083] Furthermore, the same inclination was checked although same measurement was performed within the limits of 600nm - 680nm using other available laser light sources.

[0084] As mentioned above, when the record medium of each form of this operation also forms a pit with a heat mode method using the laser light source of the wavelength range whose wavelength range is 600nm - 680nm, and information is recorded and it reproduces, it turns out that the added type [ of a postscript ] high-density optical recording medium and the optical recording reproduction method of having record reproducing characteristics [ high sensitivity stably and ] were realizable.

[0085] and in the forms 7-10 of operation mentioned above, as a coloring matter material which has a sub absorption peak in

600-700nm a dichloro silicon phthalocyanine (SiCl<sub>2</sub>-Pc) and bromination – a tin phthalocyanine (SnBr<sub>2</sub>-Pc) – An iodation tin phthalocyanine (SnI<sub>2</sub>-Pc), diphenyl tin FUTAROSHI When ANIN (SnPh<sub>2</sub>-Pc) and the methyl chloro silicon phthalocyanine (MeSiCl-Pc) were applied respectively, the result same about a reproduction output and a CN ratio was obtained. [0086] And the same inclination was acquired when checked combining the further above-mentioned general formula (\*\* 3) and (\*\* 4) the conditions of various substituents set and specified.

[0087]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to the composition of this invention, the added type [ of a postscript ] high-density optical recording medium in which the record reproduction by semiconductor laser is possible is offered, and record reproduction can be performed certainly and stably in this wavelength range in the 600-680nm wavelength region used for the DVD system which is already beginning to spread.

[0088] Especially, an extensive improvement of the signal output in the 3T shortest pit may be realized.

---

[Translation done.]